

第2915134号

(45)発行日 平成11年(1999)7月5日

(24)登録日 平成11年(1999)4月16日

(51) Int. Cl. ⁶
 C08F255/02
 4/34
 C08J 9/16
 //C08F255/02
 212:08)

識別記号
 CES

F I
 C08F255/02
 4/34
 C08J 9/16
 CES

請求項の数2 (全6頁)

(21)出願番号 特願平2-313281
 (22)出願日 平成2年(1990)11月19日
 (65)公開番号 特開平4-183706
 (43)公開日 平成4年(1992)6月30日
 審査請求日 平成9年(1997)7月11日

(73)特許権者 99999999
 三菱化学ビーエースエフ株式会社
 三重県四日市市川尻町1000番地
 扇 晋哉
 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油
 化パーディッシュ株式会社内
 鈴木 高徳
 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油
 化パーディッシュ株式会社内
 上田 米造
 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油
 化パーディッシュ株式会社内
 (74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
 審査官 一色 由美子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法

1

〔57〕【特許請求の範囲】

〔請求項1〕水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いることを特徴とする、スチレン改質エチレン系樹脂粒子の製造法。

〔請求項2〕水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する際に、前記単量体の重合の前後を問わず、生成ボリスチレン系重合体の軟化温度より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤を該樹脂粒子に含浸させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法におい

2

て、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いることを特徴とする、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法。

〔発明の詳細な説明〕

〔発明の背景〕

<産業上の利用分野>

本発明は、弾性および緩衝性のすぐれた発泡体を与える発泡体ポリエチレン粒子の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、スチレンで改質した発泡性改質ポリエチレン粒子の製造法に関する。別の観点からみれば、本発明は、ポリエチレンで改質された発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。本発明は、改質ポリエチレンの製造法にも関する。

<従来の技術及び問題点>

予備発泡粒子を型内に充填して蒸気等によって加熱して最終的に発泡させて得られる型内成形体は、緩衝材、包装材、断熱材、建築資材等として広範囲に利用されており、その需要は近年とみに増大している。

この種の成形体の製造には発泡性ポリスチレン粒子が主に用いられており、スチレンモノマーを水性懸濁系で重合させ、生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤たとえばブタン、ペンタン等をスチレンモノマーにあるいは生成ポリスチレン粒子に含浸させて、発泡性ポリスチレン粒子を製造することは公知である。
10

一般に、ポリスチレン発泡体の成形は、このような発泡体ポリスチレン粒子をスチームで加熱して予備発泡させた後に、熟成工程を経て、樹脂は閉鎖しうるがスチーム等の加熱用流体は密閉されない金型に充填し、スチームで加熱して発泡成形させることにより行なう。

しかし、このポリスチレン発泡体は、繰り返しの外部応力に対し歪みの回復力が弱くて、形状が変形するという弹性密度が弱い欠点がある。

一方、低密度ポリエチレンの発泡体は、弹性が高くて繰り返しの応力に対しても歪みの回復力が大きい利点を有するが、圧縮強度が劣る。
20

近時、スチーム加熱発泡成形可能な発泡性ポリエチレン粒子が開発されたが、しかし、これは発泡時にガスの拡散が速いため加圧熟成のための装置が必要であり、成形条件の設定が難しく、広く一般加工メーカーに受けられる状態には到っていない。

単にポリスチレン発泡体の弹性を回復するのみであるなら、予備発泡ポリスチレン粒子とポリエチレンに発泡剤を含浸させて予備発泡した粒子をブレンドして型発泡成形することも考えられるが、このような成形法では異種のビーズ同志の融着が悪くて、実用的な発泡成形品を製造することができない。

このような従来の欠点を考慮して、本発明者らは、弹性および緩衝性のすぐれた発泡体を与えるスチーム加熱型発泡成形可能な改質ポリスチレン粒子を製造するものとして、ポリエチレン粒子とスチレンモノマーと重合触媒とを水性媒体中に分散させ、これに常態で気体ないし液体の物理的発泡剤を圧入し、加熱加圧下にスチレンを懸濁重合させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子を製造する方法を提案した（特公昭53-11993号、特公昭59-3487号）。

これらの改良方法により製造される発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子は、ポリエチレン中にポリスチレン粒子が分散された構造を持ち、重合に際して生成したスチレングラフトポリエチレンがポリエチレンとポリスチレンとを結びつけるインターポリマーの作用をするため、この発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子を用いてある程度所望の倍率まで発泡させることができ、また、該発泡粒子を用いて型内成形した場合に綺麗な外観を有
40
50

する成形体を得ることができる。

しかし、この先行発明の発泡粒子においても、通常のポリスチレン発泡粒子を用いて型内成形して発泡成形体を得ようとする場合と比較して、問題がない訳ではなかった。すなわち、型内成形時の加熱スチームの圧力を高くするか、あるいはスチーム加熱時間を長くしないと、綺麗な外観を有する成形体を得ることが困難であり、また逆にスチーム加熱をしそぎた場合には成形体の金型への焼き付きが発生し、離型が困難であって、無理に離型させようとすると成形体が変形してしまうというような問題点があった。

〔発明の概要〕

〈問題点を解決する為の手段〉

本発明は、上記のスチレン改質エチレン系樹脂粒子の製造の際に使用するスチレン系単量体を重合させるための開始剤として、t-アミロキシラジカルを発生させる有機過酸化物開始剤を用いると成形性の優れた発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得ることができるという発見に基づくものである。

すなわち、本発明によるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法は、水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いること、を特徴とするものである。

また、本発明による発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法は、水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する際に、前記単量体の重合の前後を問わず、生成ポリスチレン系重合体の軟化温度より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤を該樹脂粒子に含浸させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いること、を特徴とするものである。

〈発明の効果〉

本発明は、特定の重合開始剤、すなわちt-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤、の使用に主要な特徴を有するものであり、この開始剤の使用によつて、発泡ポリスチレンと同程度の加熱スチーム圧力での型内成形が可能な発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子が得られる。本発明によれば発泡剤を導入しない場合にも、すぐれた樹脂特性の複合樹脂が得られる。

従来、添加するスチレン系単量体を重合させる開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート等が通常用いられている。しかし、

これらの開始剤を用いた場合は、重合の際にポリスチレンとポリエチレンのグラフト物が生成し易い。すなわち、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の発泡剤の保持性および型内成形性等に重要な働きをするホモポリスチレン量が減少するという問題があった。これに対して、*t*-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いた場合には、上記グラフト物の生成量が少なく、ホモポリスチレン量が増加すると推定される。また、このホモポリスチレン量が多いことが、発泡剤を導入しなかったときの本発明スチレン改質ポリエチレン系樹脂の良好な特性の発現に寄与しているものと推定される。

[発明の具体的説明]

<重合方式>

本発明で採用する重合方式は、水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子と、この懸濁液中にスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン樹脂粒子を製造することからなるものである。

このような方式による場合は、スチレン系単量体の大部分（好ましくは80重量%以上）はポリエチレン系樹脂粒子に吸着され、すなわちスチレン系単量体の大部分がポリエチレン系樹脂粒子中に吸収されて、重合が進行する。もっとも、スチレン系単量体の量がポリエチレン系樹脂粒子の量に比べて著しく多いときは、このような吸着／吸収状態にないスチレン系単量体の重合も進行するであろう。

このような重合方式そのものは特公昭52-33156号公報および同52-47515号公報によって公知であり、またこの重合方式による発泡性樹脂粒子の製造法も前述した通り公知である（特公昭53-11993号公報および同59-3487号公報）。従って、この重合方式に関して下記したもの以外に必要な場合は、これらの公知文献を参照することができる。

<ポリエチレン系樹脂>

本発明で用いられるポリエチレン系樹脂粒子としては、エチレンの少なくとも優位量（50重量%以上）からなる重合体もしくは共重合体の粒子、たとえば（イ）分岐状低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等の単独重合体、および（ロ）エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体等の共重合体が挙げられる。

これらは、ポリエチレン系樹脂に慣用されているところに従って、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、エチレンビスステアリン酸アマイト等の核剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加

10

したものであってもよい。

本発明で使用されるポリエチレン系樹脂粒子の大きさには格別の制限はないが、生成するスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の粒子の大きさがこれによって規制されることを考えれば、通常0.1～5mg/個程度の大きさが好ましい。このような粒径のポリエチレン系樹脂粒子としては、押出機中で加熱混合してストランドカット、水中カット、ホットカット等により造流ペレット化したようなものが好ましい。

<スチレン系単量体>

スチレン系単量体としては、非置換スチレンおよび核および（または）側鎖置換スチレン（置換基は、低級アルキル、ハロゲン原子、特に塩素原子、その他）のいずれも対象となるが、非置換スチレンが一般に好ましい。また、スチレン系単量体は、スチレン単独の外に、スチレンと上記の置換スチレンとの混合物、たとえばクロルスチレン類、p-メチルスチレン等のビニルトルエン類、 α -メチルスチレン等との混合物（スチレンが優位量を占めることが好ましい）であっても、スチレンと他の共重合可能な少量の他の単量体たとえばアクリロニトリル、メタクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数1～8程度）、アクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数1～8程度）、マレイン酸モノないしジアルキル（アルキル部分炭素数1～4程度）、ジビニルベンゼン、エチレングリコールのモノないしジアクリル酸ないしメタクリル酸エステル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、その他との混合物、が使用される。

スチレン系単量体の添加量は、ポリエチレン系樹脂粒子100重量部に対して通常20～400重量部の割合であることが好ましい。この単量体の添加量が20重量部未満になると、生成する発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の発泡性、成形性が満足されにくくなる。一方、40重量部を越えると、繰り返しの外部応力に対して歪みの回復力が低下する傾向が大きくなる。

なお、スチレン系単量体には、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸エチル、フタル酸ジオクチル、テトラクロルエチレン等の可塑剤物質、少量の油溶性重合禁止剤、水溶性重合禁止剤、メルカプタン、 α -メチルスチレン単量体等の連鎖移動剤、難燃剤、染料等を添加しておくことができる。

<重合開始剤>

本発明で用いられる重合開始剤は、特定のもの、すなわち*t*-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を少なくとも一部とするものである。

t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤としては、*t*-アミルパーオキシネオデカノエート、*t*-アミルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-アミルパーオキシビバレート、*t*-アミルパーオキシオクトエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート、*t*-アミル

40 50

バーオキシアセテート、1,1-ジー（t-アミルバーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ジー（t-アミルバーオキシ）プロパン、エチル3,3-ジー（t-アミルバーオキシ）ブチレート、00-t-アミル0（2-エチルヘキシル）モノバーオキシカーボネート等が挙げられる。

前述した様に、重合開始剤には、たとえばベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシオクトエートなどにベンゾイルラジカルまたはt-ブトキシラジカルを主に発生する開始剤があるが、重合の際ポリスチレンとポリエチレンのグラフト物が生成し易く、ホモポリスチレン量を減少させるので、本発明で使用する開始剤として好ましくない。しかし、このようなベンゾイルラジカルやt-ブトキシラジカルを主に発生する開始剤やアソビスイソブチロニトリルのようなアゾ系開始剤は、本発明で使用する前記のt-アミロキシラジカルを発生する開始剤と併用することが可能である。

本発明の実施において、ポリエチレン系樹脂が、融点100~123°Cの低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体等のエチレン系樹脂である場合、重合開始剤として10時間の半減期を得るための分解温度が50~105°Cのスチレン重合に主として用いる重合開始剤や、10時間の半減期を得るための分解温度が105°C~140°Cのエチレン系樹脂の架橋に主として用いる架橋剤、例えばジクミルバーオキサイド、ジーt-ブチルバーオキサイド、t-ブチルクミルバーオキサイド等を併用してもよい。

本発明における重合開始剤の使用量は、スチレン系単量体100重量部に対して0.1~5重量部程度、好ましくは0.3~3重量部、である。ベンゾイルラジカルまたはt-ブトキシラジカルを主に発生する重合開始剤を併用する場合、その使用量はスチレン系単量体に対して3重量部以下が望ましい。重合開始剤の使用量が少なすぎると重合が完結しないので未反応ビニル単量体の量が多くなるし、多すぎると脆い発泡体を与える樹脂粒子が生成する。

本発明における重合温度は、使用する重合開始剤の分解温度、生成させるポリマーの重合度、及びスチレン系単量体の吸収速度等を考慮してきめられ、通常50~150°Cの範囲から適宜に選定される。

本発明における重合開始剤は、スチレン系単量体の添加前に重合系に添加しておいてもよいし、単量体に溶解させて添加してもよい。

〈懸濁重合〉

本発明の重合反応は水性媒体中で行なわせる。その水性媒体中には、分散安定剤として、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子物、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の水難溶性の無機分散剤等を添加することができる。そして、無機分散剤を添加するときは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活

性剤を使用するのが望ましい。分散剤の使用量は水に対して0.1重量%以上が好ましい。しかし、4重量%以上の多量の使用は、不都合ではないけれども、多量の使用に見合う効果の向上が望めないので、経済的にはむしろ不利となる。

〈発泡剤の導入〉

本発明によってスチレン改質ポリエチレン系樹脂を発泡性のものとして製造する場合は、添加するスチレン系単量体の重合の前後を問わず、慣用技術にしたがって有機発泡剤を添加して、生成スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子に該発泡剤を含浸させる。

その場合の有機発泡剤としては、スチレン系モノマーの重合物であるスチレン系樹脂の軟化点よりも低い沸点を有するもの、たとえば、ヘキサン、ノルマルペタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルブタン、イソブタン、プロパン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等の単独または混合物が使用される。

本発明における有機発泡剤の添加時期は、重合工程中に添加する場合にはモノマーの70重量%が重合してから添加するのが望ましく、また重合が99%以上完結した時点で添加して、引続き発泡剤の含浸を行なわせてもよい。

さらに、重合反応を終了して得られたスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を新たに水性媒体を加えて分散させ、これに発泡剤を添加して発泡剤の含浸処理を行なわせてもよい。

〈実験例〉

以下の実施例および比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例1

内容積3リットルのオートクレーブ内に、純水900gおよび分散剤として第三リン酸カルシウム18gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.045g、更に亜硝酸ナトリウム0.09g、を加えて水性媒体とした。

次に、融点105°Cの低密度ポリエチレン「ユカロンHE-60」（三菱油化（株）製、商品名）を押出機にてストラップ状に押し出し、これを切断して粒状にしたポリエチレン粒子198gと、t-アミルバーオキシオクトエート2.0g、t-アミルバーオキシベンゾエート4.0gおよびジクミルバーオキサイド1.3gからなる触媒系と、キシレン12gをスチレンモノマー402gに溶解した単量体溶液とを前記水性媒体中に懸濁させ、1時間で75°Cまで昇温し、同温度で6時間維持した後、80°Cまで昇温し、同温度で4時間維持してスチレンを重合させたのち、125°Cに2時間で昇温させ、同温度で2時間保った。125°C/2時間の加熱によって、樹脂粒子内部で架橋が進行した。

ついで、70°Cまで冷却後、75gのブタンを水性媒体中に添加して3時間保持することにより、ブタンを樹脂粒

子中に含浸させた。

懸濁液を常温に冷却したのち、内容物を水と分離して取り出し、硝酸にて第三リン酸カルシウムを溶解除去後、水洗して、スチレン改質発泡性改質ポリエチレン粒子を得た。

この発泡性樹脂粒子を、30リットルバッチ式予備発泡機にてスチームにより97~100℃に加熱して、20g/リットルの予備発泡粒子を得た。

この予備発泡粒子を1日熟成後、縦400mm×横400mm×肉厚50mmのキャビティーを有しつつ蒸気透過孔を有する金型内に充填し、スチーム圧力を0.6、0.7、および0.8kg/cm²・Gと変えて各10秒間加熱して、予備発泡粒子を膨張、相互融着させ、ついで冷却して、型物発泡成形品を得た。この成形品は、表1に示したように、成形性、外観および融着が良好であった。

実施例2

t-アミルパーオキシベンゾエート4.0gのかわりに、t-ブチルパーオキシベンゾエート4.0gを用いること以外は実施例1と同様に実施して、型物発泡成形品を得

た。得られた成形品は、表1に示した通り良好であった。

比較例1

t-アミルパーオキシオクトエート2.0gのかわりに、t-ブチルパーオキシオクトエート2.0gを用いること以外は実施例2と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。このものは、表1に示す通り、スチーム圧力が低圧の場合にやや成形性の劣るものであった。

比較例2

t-アミルパーオキシオクトエート2.0gのかわりに、ベンゾイルパーオキサイド2.0gを用いること以外は実施例2と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。このものは、表1に示す通り、スチーム圧力が低圧の場合にやや成形性の劣るものであった。

実施例3

スチレンモノマーの量を402gから198gに変更する以外は、実施例1と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。得られた成形品は、表1に示す通り良好であった。

表 1

	開 始 剤	成形品 倍 率	成 形 品 外 觀*			融 着 (%)
			成形スチーマ圧力(Kg/cm ² · G)			
実施例1	t - アミルパーオキシオクトエート	0.6	0.7	0.8		
	t - アミルパーオキシベンゾエート	50倍	◎	◎	◎	90
実施例2	t - アミルパーオキシオクトエート	50倍	○	○	○	
	t - プチルパーオキシベンゾエート	50倍	○	○	○	90
比較例1	t - プチルパーオキシオクトエート	50倍	×	○	○	
	t - プチルパーオキシベンゾエート	50倍	×	○	○	85
比較例2	ベンゾイルパーオキサイド	50倍	×	△	○	
	t - プチルパーオキシベンゾエート	50倍	×	△	○	70
実施例3	t - アミルパーオキシオクトエート	40倍	◎	◎	◎	
	t - アミルパーオキシベンゾエート	40倍	○	○	○	90

* ◎：きわめて良好 ○：良好 △：不良 ×：きわめて不良

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 幸男

三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油
化パーティッシュ株式会社内

(58)調査した分野(Int. Cl., DB名)

C08F 251/00 - 292/00

C08F 4/34

CA (S T N)